

⑤ Int. Cl. ³ = Int. Cl. ²

Int. Cl. ²:

C 08 F 136/06

C 08 F 4/52

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 28 48 964 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 48 964

⑫

Aktenzeichen:

P 28 48 964.7

⑬

Anmeldetag:

11. 11. 78

⑭

Offenlegungstag:

22. 5. 80

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑮

Bezeichnung:

Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur
Lösungspolymerisation von Butadien

⑰

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑱

Erfinder:

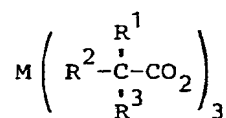
Sylvester, Gerd, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen;
Witte, Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Marwede, Günter, Dipl.-Chem. Dr.;
5000 Köln

DE 28 48 964 A 1

Patentansprüche

1) Katalysator, bestehend aus:

A) einem Carboxylat der Seltenen Erden der Formel



5 B) einem Aluminiumtrialkyl AlR_3^4 und

C) einer Lewissäure,

wobei

M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden
mit den Ordnungszahlen 57 bis 71,

10 R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden Alkylreste
mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe aller C-
Atome in den Substituenten 6 bis 20 beträgt, und
 R^4 einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

15 2) Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß M Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym darstellt.

20 3) Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß M ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden,
welches mindestens eines der Elemente Lanthan, Cer,
Praseodym oder Neodym zu wenigstens 10 % enthält,
darstellt.

4) Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß M ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden,
welches Lanthan oder Neodym zu wenigstens 30 % ent-
hält, darstellt.

- 5) Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^4 Äthyl oder iso-Butyl darstellt.
- 6) Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewissäure Diäthylaluminiumchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumdichlorid, Diäthylaluminiumbromid, Äthylaluminiumsesquibromid oder Äthylaluminiumbromid darstellt.
- 7) Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente B 1:10 bis 1:100 beträgt.
- 8) Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Komponente C zur Komponente A von 0,4:1 bis 5:1 beträgt.
- 9) Verfahren zur Polymerisation von Butadien in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 8 verwendet wird.
- 10) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein Carboxylat der Seltenen Erden der Formel



- b) ein Aluminiumtrialkyl, AlR_3^4 und
- c) eine Lewissäure

- 21-3

in einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von -30 bis 80°C in beliebiger Reihenfolge mischt.

- 5 11) Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A und B oder B und C vor Zugabe der Komponente C bzw. A mischt.

Le A 19 211

030021/0287

2848964

4

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

E/bc

10. Nov. 1978

Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur Lö-
sungspolymerisation von Butadien

Die Erfindung betrifft einen neuen homogenen Katalysator, dessen Herstellung sowie seine Verwendung zur Polymerisation von Butadien in Lösung zu cis-1,4-Polybutadien, das eine gute Konfektionsklebrigkeit besitzt.

- 5 Polybutadien mit einem hohen Anteil an cis-1,4-Einheiten wird bereits seit längerer Zeit in großtechnischem Maßstab produziert und für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiwaren verwendet. Die dabei eingesetzten metallorganischen Mischkatalysatoren enthalten als Über-
- 10 gangsmetallkomponente Titan-, Kobalt- oder Nickelverbindungen. Gegenüber Naturkautschuk besitzt das mit diesen Katalysatoren hergestellte Polybutadien u.a. den Nachteil einer geringen Konfektionsklebrigkeit.

Le A 19 211

030021/0287

- 7 - 5

Es sind zwar Katalysatoren zur Herstellung von Polybutadien mit einer verbesserten Konfektionsklebrigkeit bekannt, doch weisen diese andere gravierende Nachteile auf, die eine technische Anwendung verhindert haben.

- 5 So wird z.B. in einer Veröffentlichung, erschienen in "Kautschuk und Gummi, Kunststoffe", 22. Jahrgang, Nr. 6/1969, Seite 293 ff., ein Katalysator beschrieben, mittels dessen Polybutadien hergestellt werden kann, welches eine gute Konfektionsklebrigkeit besitzt. Das dort
10 beschriebene Katalysatorsystem besteht aus

1. einem Aluminiumalkyl oder Alkylaluminiumhydrid,
2. Cerocet und
3. einer Halogenidverbindung.

- Die verwendete Cer-Verbindung hat den Nachteil, daß sie
15 in den zur Herstellung des Katalysators und zur Polymerisation von Butadien geeigneten Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist. Ebenso bildet der fertige Katalysator keine homogene Lösung. Es ist daher schwierig, sowohl die Cer-Verbindung als auch den daraus hergestellten Katalysator in einem technischen Verfahren präzise zu dosieren, was für die gleichmäßige Reaktionsführung und gleichbleibende Produkteigenschaften von großer Bedeutung ist.
20 Außerdem neigen heterogene Katalysatoren bei der Lösungspolymerisation von Dienen in starkem Maße zu unerwünschter Gelbildung, die zur Verkrustung von Reaktionsgefäßen und Rührern sowie zum Verstopfen von Rohrleitungen
25 führen kann, so daß der Produktionsprozeß in einer technischen Anlage erheblich gestört werden würde.

In der gleichen Publikation wird auf Seite 297, 2. Spalte, 3. Zeile erwähnt, daß wahrscheinlich auch andere Metalle der Seltenen Erden Katalysatoren mit ähnlichen Eigenschaften bilden.

- 5 Die Verwendung von Verbindungen der Seltenen Erden als Bestandteil von metallorganischen Mischkatalysatoren für Polymerisationsreaktionen ist tatsächlich seit langem bekannt. So wird z.B. in der US-Patentschrift 3 118 864 u.a. ein Katalysator für die Polymerisation
- 10 von Butadien, Isopren oder Chloropren beansprucht, der durch Reaktion von einem Ester oder Halogenid des Cers mit einer metallorganischen Verbindung, die wenigstens eine Metall-Kohlenstoffbindung besitzt, gebildet wird.

- Ein anderer Katalysator, der für die stereospezifische
- 15 Polymerisation von Dienen geeignet ist, wird in der Deutschen Auslegeschrift 1 302 264 beschrieben. Er besteht aus

- a) einem Chelatohalogenid eines Metalls der Gruppe IIIB des Periodensystems der Elemente und
- 20 b) einem Aluminiumtrialkyl oder Alkylaluminiumhydrid.

Erwähnt werden in dieser Patentschrift auch solche Katalysatoren, die aus

- a) einem löslichen Chelat eines Metalls der Gruppe IIIB,
- b) einem Alkylaluminiumhalogenid und
- 25 c) einem Aluminiumtrialkyl oder Alkylaluminiumhydrid hergestellt werden.

Alle dort beschriebenen Katalysatoren besitzen ebenfalls die bereits geschilderten Nachteile: sie bestehen aus Feststoffen, die sowohl im Monomeren als auch in solchen Lösungsmitteln, die für eine Polymerisation von
5 Dienen geeignet sind, nicht gelöst werden.

In dieser Schrift wird daher auch darauf hingewiesen (Spalte 7, Zeilen 16 bis 20), daß bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln das Polymere "in gequollenem, zusammengeballtem Zustand" anfällt.

- 10 Derartige Produkte besitzen keine guten kautschuktechnologischen Eigenschaften, so daß mit diesen Katalysatoren die Polymerisation in Masse bevorzugt wird. Für ein großtechnisches Verfahren ist jedoch die Verwendung eines inerten Lösungsmittels erwünscht, damit die bei
15 der Polymerisation freiwerdende Wärme besser abgeführt werden kann.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, einen Katalysator für die Polymerisation von Butadien bereitzustellen, der in dem verwendeten Lösungsmittel völlig
20 löslich ist, und durch den Polybutadien mit guten kautschuktechnologischen Eigenschaften, insbesondere hoher Konfektionsklebrigkeit, hergestellt werden kann.

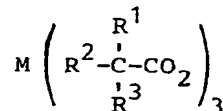
Eine weitere der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, daß sämtliche der Polymerisationslösung
25 zugefügten Katalysatorkomponenten in einem inerten Lösungsmittel lösbar sein müssen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, daß der verwendete Katalysator bereits in geringen Mengen eine sehr hohe Aktivität für die Polymerisation von Butadien besitzen sollte.

- 5 Es wurden nun bestimmte, für die Polymerisation von Butadien geeignete Katalysatoren gefunden, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen und die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben lösen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein Katalysator
10 bestehend aus

A) einem Carboxylat der Seltenen Erden der Formel



B) einem Aluminiumtrialkyl AlR_3^4 und

C) einer Lewissäure,

15 wobei

M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 57 bis 71,

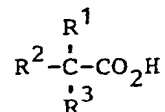
R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden, Al-

20 kylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome von R^1, R^2 und R^3 6 bis 20 C-Atome darstellt, und

R^4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

- 4 - 9.

Die Verbindungen A, zusammengesetzt aus dreiwertigen Kationen der Seltenen Erden und dem Säurerest von tertiären Carbonsäuren der Formel



5 sind in Kohlenwasserstoffen gut löslich.

Dieser Befund ist überraschend, da andere Carboxylate der Seltenen Erden, z.B. die Acetate, Propionate, Hexancarboxylate, Triäthylacetate, 2-Methylhexancarboxylate, 2-Äthylhexancarboxylate, Palmitrate, Stearate, Benzoate
10 und Phenylacetate, in unpolaren organischen Solventien nur sehr wenig löslich sind.

In der Komponente A bedeutet M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden mit den im Periodensystem gekennzeichneten Ordnungszahlen 57 bis 71. Bevorzugt werden solche
15 Verbindungen, in denen M Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym bzw. ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden, welches mindestens eines der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym zu wenigstens 10 % enthält, bedeutet.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen, in denen M
20 Lanthan oder Neodym bzw. ein Gemisch von Seltenen Erden, welches Lanthan oder Neodym zu mindestens 30 % enthält, bedeutet.

R^1 , R^2 und R^3 stehen für je einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei die Summe aller C-Atome in den Substituenten 6 bis 20, bevorzugt 7 bis 14 C-Atomen beträgt. Als
25 Beispiel für Säuren, aus denen sich der Carboxylrest $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CCO}_2^-$ ableitet, seien folgende Carbonsäuren genannt:

Le A 19 211

030021/0287

- 2-Methyl-2-äthyl-pentansäure
- 2,2-Diäthyl-pentansäure
- 2,2-Dimethyl-hexansäure
- 2-Methyl-2-äthyl-hexansäure
- 5 2,2-Diäthyl-hexansäure
- 2-Äthyl-2-propyl-hexansäure
- 2-Äthyl-2-butyl-heptansäure
- 2,2-Diäthyl-heptansäure
- 2,2-Diäthyl-octansäure
- 10 2-Methyl-2-butyl-octansäure

Als Carboxylate der Komponente A geeignet sind auch Gemische obiger Carbonsäuren.

Beispiele für geeignete Carboxylate der Seltenen Erden sind:

- 15 Lanthan-tris-(2,2-diäthyl-hexanoat)
- Praseodym-tris(2,2-diäthyl-hexanoat)
- Neodym-tris(2,2-diäthyl-hexanoat)
- Lanthan-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
- Praseodym-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
- 20 Neodym-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
- Lanthanversaticat (Lanthansalz der Versatic-Säure,
Handelsprodukt der Shell Chemie)
- Praseodymversaticat
- Noedymversaticat
- 25 In der Formel AlR^4_3 der Komponente B bedeutet R^4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10

C-Atomen. Beispiele für geeignete Aluminiumalkyle sind:

- Trimethylaluminium,
- Triäthylaluminium,
- Tri-n-propylaluminium,
- 5 Triisopropylaluminium,
- Tri-n-butylaluminium,
- Triisobutylaluminium,
- Tripentylaluminium,
- Trihexylaluminium,
- 10 Tricyclohexylaluminium,
- Trioctylaluminium.

Bevorzugt werden Triäthylaluminium und Triisobutylaluminium.

Besonders bevorzugt wird Triäthylaluminium.

- 15 Als Komponente C werden sogenannte Lewis-Säuren eingesetzt.

- Beispielhaft seien die Organometallhalogenide erwähnt, in denen das Metallatom der Gruppe 3 a) oder 4 a) Hauptgruppe angehört sowie Halogenide der Elemente der 3 a),
- 20 4 a) und 5 a) Hauptgruppe des Periodensystems, wie es im "Handbook of Chemistry and Physics", 45 th Edition 1964-65 dargestellt ist:

- Methylaluminiumdibromid
- Methylaluminiumdichlorid
- Äthylaluminiumdibromid
- Äthylaluminiumdichlorid
- 5 Butylaluminiumdibromid
- Butylaluminiumdichlorid
- Dimethylaluminiumbromid
- Dimethylaluminiumchlorid
- Diäthylaluminiumbromid
- 10 Diäthylaluminiumchlorid
- Dibutylaluminiumbromid
- Dibutylaluminiumchlorid
- Methylaluminiumsesquibromid
- Methylaluminiumsesquichlorid
- 15 Äthylaluminiumsesquibromid
- Äthylaluminiumsesquichlorid
- Dibutylzinndichlorid
- Aluminiumtribromid
- Antimontrichlorid
- 20 Antimonpentachlorid
- Phosphortrichlorid
- Phosphorpentachlorid
- Zinn-tetrachlorid

- 25 Bevorzugt werden Diäthylaluminiumchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumdichlorid, Diäthylaluminiumbromid, Äthylaluminiumsesquibromid und Äthylaluminiumdibromid.

Das Molverhältnis, in dem die Katalysatorkomponenten angewendet werden, kann in weiten Grenzen variiert werden.

Das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente B beträgt 1:10 bis 1:100, bevorzugt 1:15 bis 1:80 und besonders bevorzugt 1:20 bis 1:60. Das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente C beträgt 1:0,4 bis 1:5, bevorzugt 1:0,5 bis 1:3.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für den Katalysator. Dieser wird hergestellt, indem man die Lösungen der Komponenten A, B und C in beliebiger Reihenfolge unter Rühren in einem geeigneten inerten Lösungsmittel vermischt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, Heptan und Cyclohexan sowie deren Gemische. Die Herstellung des Katalysators erfolgt z.B. unter Verwendung des Lösungsmittels, welches für die Polymerisation des Butadiens eingesetzt wird. Die Temperatur, bei der die Herstellung des Katalysators erfolgt, kann in einem weiten Bereich schwanken. Er wird in der Regel von der Schmelz- bzw. Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels begrenzt. Geeignet sind z.B. Temperaturen zwischen -30 und $+80^{\circ}\text{C}$. Die Herstellung des Katalysators kann gesondert oder, bevorzugt, durch Zugabe und Mischen der Katalysatorkomponenten A, B und C zum Polymerisationsansatz erfolgen. Die Komponenten A und B oder B und C können auch vor Zugabe zum Polymerisationsansatz gemischt werden. Es ist dabei nicht wesentlich, ob das zu polymerisierende Butadien vor oder nach den Katalysatorkomponenten zugefügt wird, oder ob das Butadien zwischen der Zugabe von zwei Katalysatorkomponenten zugefügt wird. Geeignete Reihenfolgen bei der Herstellung des Katalysators durch Einmischen der Komponenten in den Polymerisationsansatz sind z.B.:

1. Lösungsmittel,
2. Butadien,
3. Komponente A,
4. Komponente B,
- 5 5. Komponente C oder

1. Lösungsmittel,
2. Komponente A,
3. Komponente B,
4. Komponente C,
- 11 5. Butadien oder

1. Lösungsmittel,
2. Komponente B,
3. Komponente C,
4. Komponente A,
- 15 5. Butadien.

Die Katalysatorkomponenten A, B und C können auch gleichzeitig zum Lösungsmittel-Monomer-Gemisch gegeben werden.

Der Katalysator besitzt eine hohe Aktivität, und es genügen daher sehr geringe Mengen, um eine katalytische Wirkung zu erzielen. Auf 100 g Monomere werden im allgemeinen 0,01 bis 0,5 mMol des Katalysators, bezogen auf die Komponente A, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Herstellung von Polybutadien.

Die Polymerisation des Butadiens wird in organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Diese Lösungsmittel müssen inert gegenüber dem verwendeten Katalysatorsystem sein. Geeignet sind z.B. aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, Heptan und Cyclohexan.

Die Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysator kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

10 Die Polymerisation wird bei einer Temperatur zwischen -20 und 150°C, bevorzugt zwischen 0 und 120°C, durchgeführt.

In einer üblichen Ausführungsform werden die Komponenten A, B und C einer Mischung von 100 Gew.-Teilen Lösungsmittel mit 5 bis 40 Gew.-Teilen, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-Teilen Butadien zugesetzt. Die Polymerisation springt, erkennbar an der Wärmeentwicklung, sofort an. Bei einer Katalysatordosierung von 0,06 mMol, bezogen auf die Komponente A und einer Temperatur von ca. 90°C erreicht man nach 30 Minuten bis 5 Stunden Umsätze von mehr als 90 %.

20 Nach Erreichen des gewünschten Umsatzes wird der Katalysator durch Zusatz geringer Mengen beispielsweise an Wasser, Carbonsäuren oder Alkoholen desaktiviert.

Der Polymerlösung werden vor der Aufarbeitung übliche Stabilisatoren in üblichen Mengen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden z.B. sterisch gehinderte Phenole oder aromatische Amine wie z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol verwendet.

- Die Isolierung der Polymeren erfolgt durch Eindampfen der Polymerlösung, durch Fällern mit einem Nichtlösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Aceton oder, bevorzugt, durch Wasserdampfdestillation des Lösungsmittels.
- 5 Die Trocknung erfolgt nach den üblichen Verfahren, z.B. im Trockenschrank oder in einem Schneckenrockner.

- Das erfindungsgemäß hergestellte Polybutadien weist beispielsweise einen Anteil an cis 1,4-Doppelbindungen von 80 bis 99 % auf. Es zeigt gegenüber den bekannten Handelsprodukten deutlich verbesserte Konfektionsklebrigkeit. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Autoreifen und technische Gummiartikel.
- 10

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Ein mit N₂-gespültes Rührgefäß von 40 l Rauminhalt wurde bei 40°C in folgender Weise beschickt:

1. 25 l Cyclohexan,
- 5 2. 2,6 kg Butadien,
3. 2,0 mMol Neodymversäure, gelöst in 50 ml Cyclohexan,
4. 80 mMol Triäthylaluminium, gelöst in 50 ml Cyclohexan,
und
- 10 5. 2,0 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid, gelöst in 50 ml
Cyclohexan.

Der Reaktor war von einem Mantel umgeben, durch den Wasser mit einer Temperatur zwischen 15 und 90°C geleitet werden konnte. Damit wurde der Polymerisationsansatz auf 75°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur be-
15 lassen.

Nach 3 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von Äthanol abgestoppt. Nach Zusatz von 0,3 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (bezogen auf festes Polymeres) als Sta-
20 bilisator wurde das Polybutadien durch Entfernen des Cyclohexans mittels einer Wasserdampfdestillation gewonnen.

Das Polymere wurde bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 98 %, bezogen auf das eingesetzte Monomere.

25 IR-Analyse: 1,4 cis = 95,3 %; 1,4 trans = 4,1 %;
1,2 = 0,6 %.

Beispiel 2

Ein Katalysator wurde in einem mit N₂-gespülten Rührgefäß von 40 l Rauminhalt bei 20°C in folgender Weise hergestellt:

- 5 1. 25 l Cyclohexan,
 2. 60 mMol Triäthylaluminium, gelöst in 100 ml Cyclohexan,
 3. 2,4 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid und
 4. 2,0 mMol Neodymversäure, gelöst in 50 ml Cyclohexan.
- 10 Nach Zugabe der letzten Komponente wurde noch 10 Minuten gerührt. Der fertigen Katalysatorlösung wurden 2,6 kg Butadien zugefügt. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt. Nach 2 1/2 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 20 g Stearinsäure in 2 l
- 15 Cyclohexan abgestoppt und der Ansatz wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet.

Die Ausbeute betrug 96 %, bezogen auf das eingesetzte Monomere.

IR-Analyse: 1,4 cis = 96,3 %; 1,4-trans = 3,1 %
20 1,2 = 0,6 %.

2848964

- 18-49-

Das Polymere hatte folgende Eigenschaften:

- Inhärente Viskosität: 3,63 dl/g
 Mooney Viskosität (ML-4', 100°): 41
 Defohärte (80°C): 575 p
 5 Defoelastizität (80°C): 23 %.

Das Polymere wurde auf der Walze gemischt und anschließend vulkanisiert. Die Mischung und das Vulkanisat wurden einer vergleichenden Prüfung mit einem handelsüblichen Polybutadien-Typ, erhalten mit einem Titan-Katalysator, unterzogen.
 10

Es wurde folgende Mischungsrezeptur verwendet:

	Polybutadien	100	Gew.-Teile
	Ruß (N 330)	50	Gew.-Teile
	Aromatisches Öl	5	Gew.-Teile
15	ZnO	3	Gew.-Teile
	Stearinsäure	1,5	Gew.-Teile
	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,0	Gew.-Teile
	Phenyl- α -naphthylamin	1,0	Gew.-Teile
20	Benzothiazyl-2-sulphenmorpholid	1,0	Gew.-Teile
	Schwefel	1,5	Gew.-Teile

Bei der Mischungsherstellung auf der Walze traten bei dem zum Vergleich herangezogenen Handelsprodukt, ins-

Le A 19 211

030021/0287

- 17-20 -

besondere bei Temperaturen über 40°C, deutliche Mängel in der Verarbeitbarkeit auf.

5 Dagegen war das erfindungsgemäß hergestellte Polybutadien auch bei Temperaturen bis 70°C hervorragend verarbeitbar. Es bildete sofort ein glattes Walzfell, das weder Löcher noch Risse aufwies. Auch während und nach der Zugabe der Mischungskomponenten blieb das Fell glatt und geschlossen. Es trat kein Abheben von der Walze auf.

10 Im Gegensatz zu den bekannten Handelsprodukten zeichnet sich das mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellte Polybutadien durch eine hervorragende Konfektionsklebrigkeit aus.

Beispiel 3

15 Zur Herstellung eines Katalysators wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 1,78 ml einer Lösung von 0,08 mmol Neodymversäetat in Cyclohexan, 40 ml Cyclohexan und 2,4 ml einer 1 molaren Lösung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Cyclohexan gemischt und anschließend 0,6 ml einer 0,1 molaren Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ in Cyclohexan zugegeben.

20 Die Polymerisation wurde in einer Glasflasche von 500 ml Rauminhalt durchgeführt. In die mit N_2 -gespülte Flasche wurden 290 ml Cyclohexan unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff eingefüllt. Danach wurde noch 2 Minuten lang Stickstoff in die Flüssigkeit eingeleitet. Die Flasche
25 wurde sodann mit einem Gummipfropfen und einem Kronenkorken aus Metall, der Bohrungen für das Einführen von Injektionsnadeln besaß, luftdicht verschlossen.

- Aus einem Butadien enthaltenden Zylinder wurden mittels Injektionsnadel 25 g flüssiges Monomeres in die Flasche eingefüllt. Durch eine Spritze, die mit einer Injektionsnadel versehen war, wurden 14 ml der Katalysatorlösung zugefügt. Die Flasche wurde 2 Stunden in ein Heizbad von 60°C gestellt. Danach wurde die Flasche entkorkt und das Polymere mit 0,5 l Äthanol, dem eine geringe Menge eines Antioxidationsmittel zugefügt wurde, ausgefällt.
- 5
- 10 Das koagulierte Polybutadien wurde im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 22 g (88 %).

Suchkriterien: (wo2000jp01188)<AP>

1 gefundene(s) Dokument(e)

Um weitere Ergebnisse zu sehen, wählen Sie bitte auf obigen Sprungbalken

Klicken Sie bitte auf die Veröffentlichungsnummer, um Details dieser Veröffentlichung zu sehen.

Korb

0

Veröffentlichungsnr. Titel



WO0052062

CATALYST COMPOSITION

Um Ihre Suche zu verfeinern, klicken Sie bitte auf Fernglas Icon in der Menüleiste.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - 12